

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 39 18317 A1

⑤ Int. Cl. 4:
B01J 23/40
F 01 N 3/20
B 01 D 53/36

⑳ Aktenzeichen: P 39 18 317.3
㉑ Anmeldetag: 5. 6. 89
㉒ Offenlegungstag: 14. 12. 89

DE 39 18317 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③4
10.06.88 JP P 63-141657

⑦1 Anmelder:
Toyota Jidosha K.K., Toyota, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing.; Struif, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Winter, K., Dipl.-Ing.; Roth,
R., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Miyoshi, Naoto, Nagoya, Aichi, JP; Matsumoto,
Shinichi, Aichi, JP; Kimura, Mareo, Nagoya, Aichi,
JP; Sobukawa, Hideo, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Abgasreinigungs-Katalysator

Ein Katalysator mit einer verbesserten Hitzebeständigkeit,
der zur Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen geeignet ist,
wird erhalten, indem auf einen anorganischen Katalysator-
träger ein Katalysatormetall aufgebracht wird, das aus Rho-
dium und wenigstens einem aus Platin, Palladium und Rho-
dium ausgewählten Platinmetall besteht.

DE 39 18317 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Abgasreinigungs-Katalysator gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und insbesondere einen Abgasreinigungs-Katalysator, bei dem die Hitzebeständigkeit des Katalysatormetalls an sich verbessert ist.

Als Katalysator zur Reinigung der Abgase bzw. Auspuffgase von Kraftfahrzeugen durch Entfernung von schädlichen Substanzen wie z.B. Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x), die in den Abgasen enthalten sind, ist ein Katalysator verwendet worden, der als Katalysatormetall ein Edelmetall wie z.B. Platin, Palladium oder Rhodium enthält, das auf einen anorganischen Katalysatorträger wie z.B. Aluminiumoxid oder Cordierit aufgebracht ist. Edelmetalle wie z.B. Platin, Palladium oder Rhodium sind zwar teuer, zeigen jedoch eine ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit und Haltbarkeit.

Der anorganische Katalysatorträger besteht aus einer Katalysator-Trägerschicht, die gebildet wird, indem auf die Oberfläche eines Trägersubstrats wie z.B. von pelletisiertem oder monolithischem Cordierit ein poröses anorganisches Oxid wie z.B. Aluminiumoxid aufgebracht wird. Aus den JP-OSS 57/87 839, 46/18 180 und 61/3 531, aus der JP-AS 60/7 537 und aus den US-PSS 30 03 020, 39 51 860 und 41 70 573 ist z.B. ein Verfahren bekannt, bei dem dem Aluminiumoxid der Katalysator-Trägerschicht ein Seltenerdmetall oder ein Übergangsmetall zugesetzt wird, um die Katalysator-Trägerschicht zu stabilisieren und ihre Hitzebeständigkeit zu verbessern.

Die Anwendungsbedingungen eines Kraftfahrzeug-Katalysators sind sehr scharf, und die Temperatur nähert sich bei schneller Fahrt 1000°C. Obwohl ein Edelmetall, wie es vorstehend erwähnt wurde, eine ausgezeichnete Haltbarkeit hat, tritt unter solchen Hochtemperaturbedingungen sogar in einem Edelmetall ein Kornwachstum ein, was zu einer thermischen Verschlechterung bzw. Qualitätsminderung des Edelmetalls führt. Infolgedessen ist eine erhöhte Hitzebeständigkeit des Katalysators erforderlich.

Das vorstehend erwähnte Verfahren, bei dem der Katalysator-Trägerschicht ein Seltenerdmetall oder ein Übergangsmetall zugesetzt wird, ist als Mittel zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit vorgeschlagen worden, um diese Bedingung zu erfüllen, jedoch wird bei diesem Verfahren auf das Edelmetall keine direkte Wirkung ausgeübt, und es wird nur der Katalysatorträger stabilisiert. Infolgedessen wird das Wachstum der Körner des Edelmetalls nicht in zufriedenstellendem Maße unterdrückt, und die Wirkung der Verbesserung der Hitzebeständigkeit erfüllt nicht die vorstehend erwähnten Bedingungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Abgasreinigungs-Katalysator bereitzustellen, bei dem die Hitzebeständigkeit durch direktes Stabilisieren eines als Katalysatorkomponente bzw. Katalysatormetall verwendeten Edelmetalls verbessert ist.

Diese Aufgabe wird durch einen Abgasreinigungs-Katalysator mit einem auf einen anorganischen Katalysatorträger aufgetragenen bzw. darauf getragenen Katalysatormetall, das aus Rhenium und wenigstens einem aus Platin, Palladium und Rhodium ausgewählten Platinmetall besteht, gelöst.

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird nachstehend beschrieben.

Der Schmelzpunkt des Rheniums beträgt 3180°C; er ist höher als die Schmelzpunkte von Platin (1769°C) Palladium (1552°C) und Rhodium (1960°C). Rhenium bildet mit Platin, Palladium und/oder Rhodium eine feste Lösung. Infolgedessen bildet Rhenium in dem erfindungsgemäßen Katalysator mit Platin, Palladium und/oder Rhodium eine feste Lösung, und als Folge wird der Schmelzpunkt des Katalysators erhöht. Wenn man den Schmelzpunkt erhöht, wird im allgemeinen das Kornwachstum unterdrückt, und der erfindungsgemäße Katalysator hat folglich eine Hitzebeständigkeit, die im Vergleich zur Hitzebeständigkeit eines gebräuchlichen Metallkatalysators, der Platin usw. enthält, verbessert ist.

Es ist bekannt, daß Rhenium ein Katalysatormetall mit ausgezeichneter katalytischer Wirkung für die Reduktion von NO_x und für eine Abänderung von HC ist. Die Anwendung von Rhenium als Katalysator(metall) für die Reinigung der Abgase von Kraftfahrzeugen verursacht jedoch Probleme, weil das Oxid Re₂O₇ leicht verdampft. Bei dem erfindungsgemäßen Katalysator wird die Verdampfung des Rheniums unterdrückt, weil durch Kombinieren von Rhenium mit Platin, Palladium und/oder Rhodium, deren Oxide stabil sind, eine feste Lösung gebildet wird, und die Anwendung von Rhenium für die Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen wird möglich. Folglich verbessert Rhenium bei dem erfindungsgemäßen Katalysator die Hitzebeständigkeit des Katalysatoredelmetalls, d.h., von Platin, Palladium und/oder Rhodium, und außerdem ist bei dem erfindungsgemäßen Katalysator die katalytische Wirkung des Rheniums an sich wirksam.

Der anorganische Katalysatorträger, der im Rahmen der Erfindung verwendet wird, ist nicht besonders kritisch, und im Rahmen der Erfindung kann jeder gebräuchliche anorganische Katalysatorträger verwendet werden. Typische Beispiele dafür sind pelletisierte Katalysatorträger und wabenförmige oder geschäumte monolithische Katalysatorträger. Ein Katalysatorträger mit einer anorganischen Trägerschicht aus einer porösen anorganischen Substanz, die auf der Oberfläche eines anorganischen Trägersubstrates wie z.B. Cordierit, der die vorstehend erwähnte Form hat, gebildet ist, wird bevorzugt.

Das Katalysatormetall besteht aus Rhenium und wenigstens einem aus Platin, Palladium und Rhodium ausgewählten Platinmetall. Es wird angenommen, daß Rhenium das Kornwachstum unterdrückt, indem es mit Platin, Palladium und/oder Rhodium eine feste Lösung bildet; jedoch ist es bei der Herstellung des Katalysators nicht notwendig, auf den Katalysatorträger eine feste Lösung von Platin, Palladium und/oder Rhodium und Rhenium aufzubringen, und es genügt, wenn nur die Metalle aufgebracht werden. Dies liegt daran, daß eine feste Lösung gebildet wird, wenn der Katalysator bei einer hohen Temperatur verwendet wird. Das Rhenium wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, die einem 0,01:1 bis 0,5:1 betragenden Atomverhältnis von Rhenium zu dem wenigstens einen aus Platin, Palladium und Rhodium ausgewählten Platinmetall entspricht. Wenn die Rheniummenge zu gering ist und unterhalb dieses Bereiches liegt, wird keine Verbesserung der Hitzebeständigkeit erzielt. Wenn die Rheniummenge zu hoch ist und den vorstehend erwähnten Bereich überschreitet, werden

Teilchen gebildet, die nur aus Rhenium bestehen, und in einer oxidierenden Atmosphäre tritt das Problem einer Verdampfung von Rhenium auf.

Beispiele für die bevorzugte Zusammensetzung des Katalysatormetalls sind: (1) 0,1 bis 2,0 Masse% Platin, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium; (2) 0,1 bis 2,0 Masse% Palladium, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium; und (3) 0,1 bis 2,0 Masse% Platin, 0,1 bis 2,0 Masse% Palladium, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium, wobei die Angaben in Masse% jeweils auf den Katalysatorträger bezogen sind.

Das Katalysatormetall kann durch übliche Verfahren auf den anorganischen Katalysatorträger aufgebracht werden. Die aufgebrachte Menge des Katalysatormetalls kann dieselbe wie bei gebräuchlichen Katalysatoren sein, und das Katalysatormetall ist im allgemeinen in einer auf den Katalysatorträger bezogenen Menge von 0,01 bis 5 Masse% aufgebracht.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Einer gemischten Lösung aus 30 Masseteilen einer wäßrigen Lösung, die 40 Masse% Aluminiumnitrat enthält, und 100 Masseteilen Wasser wurden unter Rühren 100 Masseteile eines aktiven bzw. aktivierten Aluminiumoxids, das eine spezifische Oberfläche von 100 bis 200 m²/g hatte, zugesetzt, und die Mischung wurde zur Herstellung einer Aufschlammung gründlich gerührt. Ein aus Cordierit bestehendes, wabenförmiges monolithisches Katalysator-Trägersubstrat wurde 1 min lang in die Aufschlammung eingetaucht und dann hochgezogen. Die Überschüssige Aufschlammung wurde mit einem Luftstrom weggeblasen, und ein Trocknen wurde 1 h lang bei 200°C durchgeführt. Dann wurde 2 h lang ein Brennen bei 600°C durchgeführt.

Der erhaltene monolithische Katalysatorträger wurde 1 h lang in eine wäßrige Lösung eingetaucht, die Dinitrodiamminplatin, Palladiumchlorid und/oder Rhodiumchlorid sowie Rheniumchlorid enthielt, und hochgezogen. Überschüssiges Wasser wurde weggeblasen, und ein Trocknen wurde 1 h lang bei 200°C durchgeführt, um einen Katalysator zu erhalten. In derselben Weise wie vorstehend beschrieben wurden unter Verwendung von Edelmetalllösungen mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen verschiedene Katalysatoren hergestellt.

Ferner wurden in derselben Weise wie vorstehend beschrieben, wobei jedoch Edelmetalllösungen verwendet wurden, die kein Rhenium enthielten, rheniumfreie Vergleichskatalysatoren hergestellt.

Mit jedem der erhaltenen Katalysatoren wurde 50 h lang eine Haltbarkeitsprüfung bei einer 950°C betragenden Katalysatorbettemperatur und einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,6:1 durchgeführt, indem der Abgasreinigungs-Katalysator an der Auspuffanlage eines 3-Liter-Sechszylinder-Reihenmotors angebracht wurde.

Dann wurden bei jedem Katalysator die Reinigungsverhältnisse für HC, CO und NO_x, d.h., das Ausmaß ihrer Entfernung, unter den Bedingungen einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ eines Drucks von -48 kPa (-360 mmHg), eines Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von 14,6:1 und einer 400°C betragenden Temperatur des eingeführten Gases gemessen, wobei derselbe Motor wie bei der Haltbarkeitsprüfung verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Nach der Haltbarkeitsprüfung wurde der Katalysator zerlegt bzw. ausgebaut; die Katalysator-Trägerschicht wurde abgeschält; Aluminiumoxid wurde durch eine chemische Behandlung aufgelöst; das Edelmetall wurde konzentriert, und eine Röntgenbeugungsmessung wurde durchgeführt. Die Teilchengröße des Edelmetalls wurde aus der Halbwertsbreite des Beugungsmaximums ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Probe	Aufgebrachte Menge (Mol-%)*				Reinigungsverhältnis (%) bei 400°C			Teilchengröße (nm) des Edelmetalls
	Pt	Pd	Rh	Re	HC	CO	NO _x	
Beispiel 1	0,2	—	0,08	0,04	89	84	84	9,0
Vergleichsbeispiel 1	0,2	—	0,08	—	80	69	63	25,0
Beispiel 2	—	0,4	0,08	0,04	85	80	82	13,0
Vergleichsbeispiel 2	—	0,4	0,08	—	75	62	60	29,5
Beispiel 3	0,1	0,2	0,08	0,04	86	84	83	14,0
Vergleichsbeispiel 3	0,1	0,2	0,08	—	78	65	65	28,0

*) Die aufgebrachte Menge wird durch das Atomverhältnis des Edelmetalls zu dem Aluminiumoxid der Trägerschicht ausgedrückt.

Wie aus den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen hervorgeht, ist die Teilchengröße des Katalysatormetalls mit zugesetztem Rhenium gering und wird das Kornwachstum unterdrückt; folglich ist die katalytische Wirksamkeit

verbessert.

Bei der Röntgenbeugungsmessung wurde bestätigt, daß Re mit Pt, Pd oder Rh eine feste Lösung bildete und es wird angenommen, daß die Wirkung der Unterdrückung des Kornwachstums auf die Bildung dieser festen Lösung zurückzuführen ist.

- 5 Wie aus der vorstehenden Beschreibung ersichtlich ist, ist der erfindungsgemäße Katalysator ein Katalysator mit hoher Wirksamkeit, der bei hohen Temperaturen eine ausgezeichnete Haltbarkeit hat.

Patentansprüche

- 10 1. Abgasreinigungs-Katalysator mit einem Katalysatormetall, das auf einen anorganischen Katalysatorträger aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall aus Rhenium und wenigstens einem aus Platin, Palladium und Rhodium ausgewählten Platinmetall besteht.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Rhenium in einer Menge eingesetzt wird, die einem 0,01 : 1 bis 0,5 : 1 betragenden Atomverhältnis von Rhenium zu dem wenigstens einen aus Platin, Palladium und Rhodium ausgewählten Platinmetall entspricht.
- 15 3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall in einer auf den Katalysatorträger bezogenen Menge von 0,01 bis 5 Masse% aufgebracht ist.
4. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger ein pelletisierter, wabenförmiger oder geschäumter Katalysatorträger ist.
- 20 5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger durch Bedecken der Oberfläche von Cordierit mit einer porösen anorganischen Schicht gebildet wird.
6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall aus 0,1 bis 2,0 Masse% Platin, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium, bezogen auf den Katalysatorträger, besteht.
- 25 7. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall aus 0,1 bis 2,0 Masse% Palladium, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium, bezogen auf den Katalysatorträger, besteht.
8. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall aus 0,1 bis 2,0 Masse% Platin, 0,1 bis 2,0 Masse% Palladium, 0,01 bis 0,5 Masse% Rhodium und 0,001 bis 0,5 Masse% Rhenium, bezogen auf den Katalysatorträger, besteht.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65